

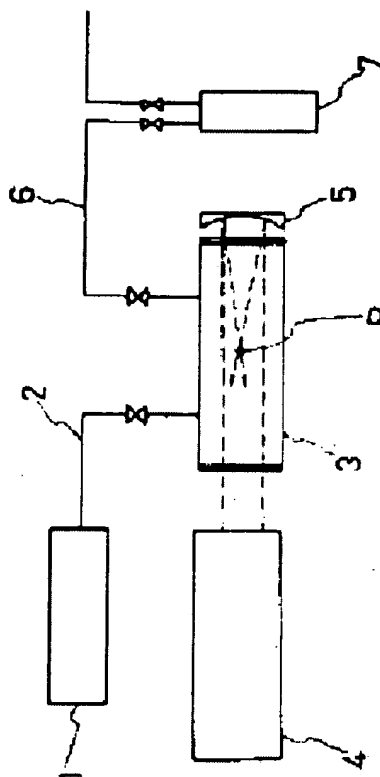
PRODUCTION OF HYDROGEN FROM HYDROGEN SULFIDE

Patent number: JP56045802
Publication date: 1981-04-25
Inventor: KOJIMA HIROSHI
Applicant: KOGYO GIJUTSUIN
Classification:
- **international:** B01J19/08; C01B3/04
- **european:** B01J19/12B
Application number: JP19790120518 19790918
Priority number(s): JP19790120518 19790918

Report a data error here

Abstract of JP56045802

PURPOSE: To economically obtain sulfur and hydrogen from hydrogen sulfide at the same time by condensing laser beams in hydrogen sulfide gas to dielectrically break down hydrogen sulfide molecules into sulfur and hydrogen. **CONSTITUTION:** Hydrogen sulfide is fed to gas container 3 from hydrogen sulfide gas reservoir 1, and laser beams generated from laser beam generator 4 are reflected by concave mirror 5 and condensed at point P. At this time, a violent flash is generated when the intensity of laser beams at point P is the order of GW/cm^2 or more and the threshold value of the internal hydrogen sulfide pressure of container 3 is about 20 Torr or more. The flash phenomenon is dielectric breakdown, and by the phenomenon plasma is explosively generated independently of the wavelengths of laser beams and the kind of gas to rapidly attain a high temp., whereby decomposition reaction $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$ takes place. By this method hydrogen can be produced directly from cheap hydrogen sulfide in such a simple process.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—45802

⑥ Int. Cl.³
C 01 B 3/04
B 01 J 19/08

識別記号

庁内整理番号
7059—4G
6639—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月25日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ 硫化水素から水素を製造する方法

池田市五月丘3—4—13—126

⑮ 特 願 昭54—120518

⑰ 出 願 人 工業技術院長

⑯ 出 願 昭54(1979)9月18日

⑱ 指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所
長

⑲ 発 明 者 小嶋洋之

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

硫化水素から水素を製造する方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

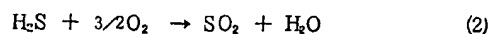
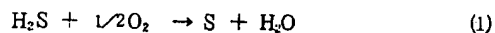
硫化水素中にレーザ光を集光して硫化水素を
水素とイオウに誘電破壊することを特徴とする
硫化水素から水素を製造する方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明はレーザ光で硫化水素を分解して水素
を製造する方法に関する。

近年、脱硫技術の飛躍的進歩によつて石油あ
るいは天然ガス精製過程で大量の硫化水素が発
生し、その有効利用が大きな問題となつている。

ところで従来知られている硫化水素利用方法
として主要なものは、下記(1)～(3)式のような部
分酸化による方法であり、得られたイオウは二
硫化炭素、または硫酸製造の原料となつている。



しかしながら、これらの方法は硫化水素分子
中のイオウにのみ着目して水素は全く考慮
されておらず、硫化水素全分子の有効利用の観
点からすれば全く経済的価値に乏しい方法であ
つた。

そこで本発明は、かかる従来の欠点を解消せ
んとするものであつて、硫化水素からイオウと
同時に水素を得ることが出来るものであり、か
つ従来その処理に苦慮していた硫化水素から極
めて簡単な工程で水素を直接に製造し得るもの
である。

本発明はかかる目的達成のために、レーザ光
を硫化水素ガス中に集光し、硫化水素分子をイ
オウと水素に誘電破壊して水素を得んとするも
のである。

以下、本発明を図面にもとづき説明する。

第1図は本発明に使用する反応装置の1例を
示すブロックダイアグラムであり、硫化水素ガ
スだめ1から導管2を経て硫化水素をガス容器

したレーザ光を凹面鏡 5 で反射し P 点で集光させる。このとき、P 点におけるレーザ光の光強度がある強度以上であり、かつ、ガス容器 3 における硫化水素圧力がある圧力以上の場合に、突然激しい閃光が生じて次式 (4) の分解反応が起る。



この閃光を伴う現象が誘電破壊であつて、レーザ光の波長やガス容器 3 に充填したガスの種類に関係なく、P 点におけるレーザ光強度とガス容器 3 内部のガス圧力がある大きさ以上であれば、爆発的にプラズマが生成される現象であり、結果的には極めて急速に高温度が実現し、硫化水素の場合には、上記 (4) 式のような分解が起るものと理解される。

ここで誘電破壊を発生させるための、ガス容器 3 内部の硫化水素圧のしきい値は、おおよそ 20 トールであり、この圧力以下では、誘電破壊は起らない。又、誘電破壊の発生に必要な、P

ーダであり、P 点のレーザ光強度がこれ以下のときは誘電破壊は起らない。つまり、誘電破壊はガス圧力とレーザ光の出力に依存し、ガス圧力が高い程、そしてレーザ光の出力が高い程、誘電破壊が起り易い。

レーザ光発生器 4 は、上述のように P 点に集光されたレーザ光の強度がギガワット/cm のオーダーであり、又一般にレーザ光発生器 4 から発生するレーザ光が数 cm 程度のビーム断面積を持つことから、通常ではメガワット以上の高出力であれば如何なるレーザ発生器であつても良いが、更に経済性を考慮すれば高圧大出力炭酸ガスパルスレーザ発生器 (TEA CO₂ レーザ) の使用が好ましく、誘電破壊発生のしきい値としての P 点におけるレーザ光強度は、尖頭出力 (パルスレーザのピーク時の出力) が 50 メガワットを集光した CO₂ レーザと表わされる。レーザ光を集光するために使用する集光器 5 は、凸レンズ、凹面鏡のいずれをも用いることができる。誘電

(3)

破壊による上記 (4) 式の硫化水素の分解反応は瞬間的に効率良く進行し、数十回の誘電破壊を繰り返すことにより 80 % 以上の収率で水素が得られる。なお、誘電破壊を繰り返すにつれて、ガス容器 3 内の硫化水素分圧は低下するが、同時に生成した水素分圧が増加し、したがって生成した水素とイオウとから硫化水素を生成する逆の反応が同時に発生する。そのため、誘電破壊を更に繰り返して硫化水素を水素およびイオウにほぼ 100 % 転換することは困難であり、常に数 % の硫化水素が水素中に残存する。しかし、たとえば反応終了後にガス容器 3 の内容物を導管 6 を経由してコールドトラップ 7 に送れば、硫化水素は容易に液化し、水素から分離することができる。コールドトラップ 7 は液体窒素、または液体空気等で冷却されている。あるいはコールドトラップのかわりに金属硫化物の沈澱を生成し得る無機塩水溶液で硫化水素を捕集することもできる。

かかる本発明の方法は、従来から知られてい

(4)

る水素の製造方法、すなわち炭化水素の改質または部分酸化法、石炭、コークスの水性ガス化法、水の電解法または熱化学法や隔膜法等とは根本的に異なる全く新規な水素の製造法である。しかも脱硫工程で大量に生成し、その処理が問題になつている硫化水素を原料とし、極めて簡単な工程で、かつ高収率で水素を製造することができる。更に、石油、天然ガス精製のための脱硫工程に必要な水素を、脱硫工程で生成した硫化水素から製造し得ることは水素の使用一回収循環システム形成の観点から工業的意義は大きい。

又、本発明の方法は硫化水素分子をその構成要素である水素とイオウとに分解して、水素と同時にイオウも得ることができるので、他の観点からすればイオウ製造方法として活用することもでき、硫化水素分子を無駄なく完全に活用した方法としての経済的特徴も有する。

更に、今後予想される省エネルギー時代において、水素は重要なエネルギー源であるので、

(5)

(6)

安価な硫化水素から水素を製造するための本発明の方法は時代に対応した新規な発明である。更に加えて本発明は単に硫化水素から水素を製造するにとどまらず、たとえばアンモニアの分解による水素の製造等にも利用することもでき、その応用的価値は大きい。

実施例

第1図のブロックダイアグラムで示した反応装置を用いて硫化水素から水素を製造した。はじめに硫化水素ガスだめ1から硫化水素をガス容器3に供給した。このとき、ガス容器3中の硫化水素圧力は100トールであつた。

なお、ガス容器3中の空気は、あらかじめ硫化水素を通気して置換、除去しておいた。

ガス容器3は直径4 cm、長さ10 cmの円筒状で両端にはレーザ光が透過する塩化ナトリウム窓を設けておいた。凹面鏡5は焦点距離5 cmで、ガス容器3のほぼ中央部に焦点を結ぶように配置した。レーザ光発生器4には高圧大出力炭酸ガスパルスレーザ（TEA CO₂ レーザ）発生器を用

いた。この発生器の性能は、パルスの尖頭値50メガワット、パルス巾50ナノ秒、パルスの繰り返し速度1パルス/秒であつた。

かかる性能のレーザ光発生器4から発生したレーザ光を凹面鏡5で反射し、P点に集光したところ、激しい閃光と共にガス容器3の器壁に白色沈澱状物が生成した。このとき、P点におけるレーザ光強度は数ギガワット/cm²であり、白色沈澱状物は元素分析の結果、イオウと同定された。又、ガス容器3中の気体は、ガスクロマトグラフにより、水素と同定された。水素中に残存する硫化水素は液体窒素を使用したトラップで容易に除去することができた。

第2図は硫化水素の誘電破壊による分解がどのように進行するかを水素収率とパルス数との関係で示したものである。このときのレーザ光のエネルギーは3ジュール/パルスで、曲線aは硫化水素の初気圧が30トール、曲線bは100トールの場合をそれぞれ示す。

第2図から明らかなように、初めの20～80

(7)

(8)

発程度のレーザ光照射で約80%の硫化水素が分解し、以後は徐々に分解が進行することが理解できる。第3図はレーザ光のエネルギーと水素の収率との関係を示すものであり、硫化水素の初気圧は100トールで10パルス照射後の収率を示した。

第3図から明らかなように、レーザ光エネルギーが0.4ジュール/パルスに達するまでは硫化水素の分解は起らず、しきい値の存在を示している。しきい値以後はレーザ光エネルギーの増加と共に水素収率は初めは急激に、以後は徐々に上昇する。第4図は水素の収率と硫化水素の初気圧との関係を示し、レーザ光エネルギー3.0ジュール/パルスで初めの2パルスによる反応率を示してある。

第4図から、硫化水素初気圧20トールまでは分解は起らず、しきい値が存在することを示している。しきい値以上では、水素収率はほぼ等しい値を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例を示す系統図、第2図は水素収率のパルス依存性を示す図、第3図は水素収率とレーザ光エネルギーとの関係を示す図、第4図は水素収率と硫化水素初気圧との関係を示す図である。

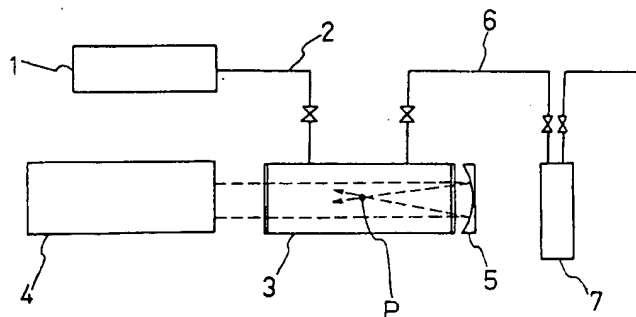
1…硫化水素ガスだめ、3…ガス容器、4…レーザ光発生器、5…凹面鏡。

特許出願人 工業技術院長 石坂 誠一

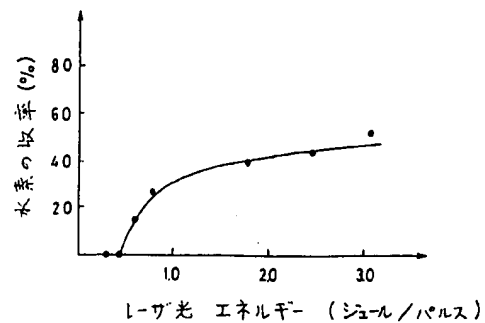
指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長

内藤 一男

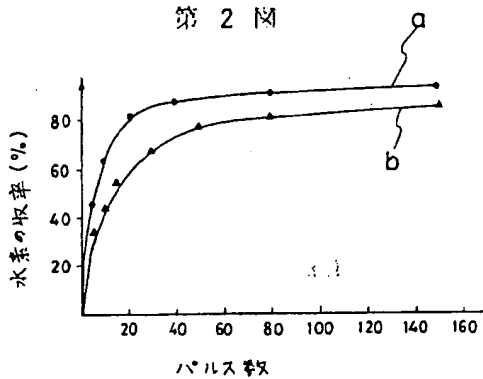
第 1 図



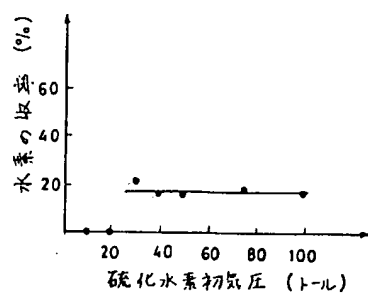
第 3 図



第 2 図



第 4 図



BEST AVAILABLE COPY